

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-325288

(43)Date of publication of application : 13.11.1992

(51)Int.Cl.

B41M 5/26
G11B 7/00
G11B 7/24

(21)Application number : 03-095797

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 25.04.1991

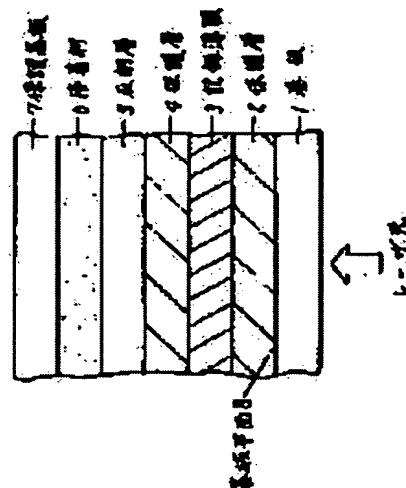
(72)Inventor : OSADA KENICHI
YAMADA NOBORU
ONO EIJI

(54) OPTICAL DATA RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To expand a laser power tolerance value for recording and erasure by adding oxide having specific standard forming free energy to the recording membrane formed on a substrate and reversibly transferred to states different in optical characteristics by the irradiation with laser beam.

CONSTITUTION: An optical data recording medium is adapted to a data recording and regenerating apparatus using laser beam and especially constituted in a rewritable manner. This medium is formed from at least a substrate 1 and the recording membrane 3 formed on the substrate 1 generating a phase change by the irradiation with laser beam to transfer to states different in optical characteristics. In this case, oxide is added to the recording membrane 3 and the standard forming free energy thereof at 1000°C is set so as to become smaller than -900kJ/mol O₂. As oxide, one kind of oxide among 10 kinds of Gd₂O₃, Ho₂O₃, La₂O₃, Nb₂O₃, Sc₂P₃, Sm₂O₃, SrO, Tb₂O₃, ThO₂ and Y₂O₃ or a combination of two or more kinds of them is used.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-325288

(43) 公開日 平成4年(1992)11月13日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 1 1 B 7/00	F	9195-5D		
7/24	A	7215-5D		
		8305-2H	B 4 1 M 5/26	X

審査請求 未請求 請求項の数16(全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平3-95797

(22) 出願日 平成3年(1991)4月25日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 長田 憲一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 山田 昇

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 大野 鋭二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

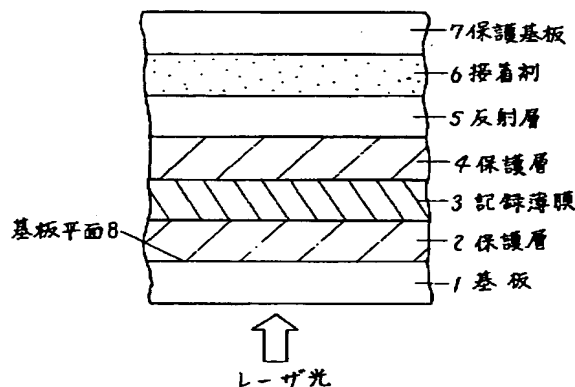
(74) 代理人 弁理士 小銀治 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 光学情報記録媒体

(57) 【要約】

【目的】 本発明は相変化型光ディスクに関するもので、特に記録薄膜に熱的に安定な酸化物を添加し、記録・消去の繰り返し特性の良好な光ディスクを提供することを目的とする。

【構成】 記録薄膜3に、1000°Cにおける標準生成自由エネルギーが-900kJ/mol O₂よりも小さい酸化物を添加物として加える。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、前記基板上に形成され、レーザ光線の照射により相変化を生じて光学特性の異なる状態へと可逆的に移り得る記録薄膜とを少なくとも備えてなる光学情報記録媒体において、前記記録薄膜が酸化物を含有し、かつ前記酸化物の1000°Cにおける標準生成自由エネルギーが-900kJ/mol O₂よりも小さいことを特徴とする光学情報記録媒体。

【請求項2】 記録薄膜に含有される酸化物が、Gd₂O₃, Ho₂O₃, La₂O₃, Nd₂O₃, Sc₂O₃, Sm₂O₃, SrO, Tb₂O₃, ThO₂, Y₂O₃の10種類の酸化物のいずれか1種類、或はこれら酸化物の組合せであることを特徴とする請求項1項記載の光学情報記録媒体。

【請求項3】 記録薄膜の主成分がTe、又はInであることを特徴とする請求項1項記載の光学情報記録媒体。

【請求項4】 記録薄膜の主成分のGe, Sb, Teで、主成分の組成比が、

$$(Ge) : (Sb) : (Te) :$$

$$0.10 \leq x \leq 0.35 \quad 0.10 \leq y$$

$$0.45 \leq z \leq 0.65 \quad x+y+z=1$$

で表わされる範囲内にあり、かつ前記主成分が記録薄膜に占める割合が90wt%以上であることを特徴とする請求項1項記載の光学情報記録媒体。

【請求項5】 Ge, Sb, Teの組成比が、

$$(Ge_2 Sb_2 Te_5) : (GeSb_2 Te_4)_{1-x}$$

$$0 \leq x \leq 1$$

で表わされる範囲内にあることを特徴とする請求項4項記載の光学情報記録媒体。

【請求項6】 基板と、前記基板上に形成され、レーザ光線の照射により相変化を生じて光学特性の異なる状態へと可逆的に移り得る記録薄膜と、前記記録薄膜に接してその両側、或は片側に形成した不活性層とを少なくとも備えてなる光学情報記録媒体において、前記不活性層が、1000°Cにおける標準生成自由エネルギーが-900kJ/mol O₂よりも小さい酸化物からなることを特徴とする光学情報記録媒体。

【請求項7】 不活性層を形成する酸化物が、Gd₂O₃, Ho₂O₃, La₂O₃, Nd₂O₃, Sc₂O₃, Sm₂O₃, SrO, Tb₂O₃, ThO₂, Y₂O₃の10種類の酸化物のいずれか1種類、或はこれら酸化物の組合せであることを特徴とする請求項6項記載の光学情報記録媒体。

【請求項8】 記録薄膜の主成分がTe、又はInであることを特徴とする請求項6項記載の光学情報記録媒体。

【請求項9】 記録薄膜の主成分がGe, Sb, Teで、主成分の組成比が、

$$(Ge) : (Sb) : (Te) :$$

$$0.10 \leq x \leq 0.35 \quad 0.10 \leq y$$

$$0.45 \leq z \leq 0.65 \quad x+y+z=1$$

で表わされる範囲内にあることを特徴とする請求項6項

2

記載の光学情報記録媒体。

【請求項10】 Ge, Sb, Teの組成比が、

$$(Ge_2 Sb_2 Te_5) : (GeSb_2 Te_4)_{1-x}$$

$$0 \leq x \leq 1$$

で表わされる範囲内にあることを特徴とする請求項9項記載の光学情報記録媒体。

【請求項11】 不活性層の膜厚が20nm以下であることを特徴とする請求項6項記載の光学情報記録媒体。

【請求項12】 基板と、前記基板上に形成され、レーザ光線の照射により相変化を生じて光学特性の異なる状態へと可逆的に移り得る記録薄膜と、前記記録薄膜の両側、或はその片側に接して形成した保護層を備えてなる光学情報記録媒体において、上記保護層が、1000°Cにおける標準生成自由エネルギーが-900kJ/mol O₂よりも小さい酸化物を含有し、その含有量が50wt%以上であることを特徴とする光学情報記録媒体。

【請求項13】 保護層に含有される酸化物が、Gd₂O₃, Ho₂O₃, La₂O₃, Nd₂O₃, Sc₂O₃, Sm₂O₃, SrO, Tb₂O₃, ThO₂, Y₂O₃の10種類の酸化物のいずれか1種類、或はこれら酸化物の組合せであることを特徴とする請求項12項記載の光学情報記録媒体。

【請求項14】 記録薄膜の主成分がTe、又はInであることを特徴とする請求項12項記載の光学情報記録媒体。

【請求項15】 記録薄膜の主成分がGe, Sb, Teで、主成分の組成比が、

$$(Ge) : (Sb) : (Te) :$$

$$0.10 \leq x \leq 0.35 \quad 0.10 \leq y$$

$$0.45 \leq z \leq 0.65 \quad x+y+z=1$$

で表わされる範囲内にあることを特徴とする請求項12項記載の光学情報記録媒体。

【請求項16】 Ge, Sb, Teの組成比が、

$$(Ge_2 Sb_2 Te_5) : (GeSb_2 Te_4)_{1-x}$$

$$0 \leq x \leq 1$$

で表される範囲内にあることを特徴とする請求項15項記載の光学情報記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、レーザ光線を用いた情報記録再生装置に用いる光学情報記録媒体、とりわけ書き換え可能な光学情報記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 信号を記録、再生、及び消去可能な光学記録媒体の1例の光ディスクとして、記録薄膜材料にカルコゲン化物を用いた相変化型の光ディスクが知られている。一般には、記録薄膜材料が結晶状態の場合を未記録状態とし、レーザ照射で急熱急冷して非晶質状態にすることで信号を記録する。又、急熱急冷で再び結晶状態となり、記録信号は消去される。

【0003】 記録薄膜材料としては、例えばTe, In,

3

Sb, Se等を主成分とする非晶質-結晶間で相変化する材料、或は異なる2種類の結晶構造の間で可逆的に相変化をおこす物質を用いることが一般的である。

【0004】保護層材料としては、例えば、 Al_2O_3 , SiO_2 , SiO , Ta_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , ZnS , ZrO_2 , AlN , BN , SiNx , TiN , ZrN , PbF_2 , MgF_2 等の誘電体或はこれらの適当な組み合わせが知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】相変化型光ディスクの記録・消去の繰り返し回数は、記録薄膜や保護層の材料、ディスク構成、記録・消去ビームパワー等の最適化によって向上する。しかし、パーソナルユースとして光ディスクが用いられる場合を考えると、必ずしも良好な環境の下で使用されるとは限らない。例えば、レーザパワーの変動によって最適パワーからずれた場合においても、良好な繰り返し特性が得られるような光ディスクであることが望ましい。

【0006】Te, In等を主成分とする記録薄膜は、記録薄膜や保護層の材料によらず、記録パワーが最適値より高くなると、記録薄膜が変形しやすくなり、繰り返し回数が制限されてしまう。

【0007】本発明は、記録・消去の繰り返し特性を向上、特に記録・消去のためのレーザパワー許容幅を拡大した光学情報記録媒体を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために、相変化型光学情報記録媒体の記録薄膜材料成分に、1000°Cにおける標準生成自由エネルギーが-900kJ/mol O_2 よりも小さい酸化物を加えるようにしたものである。

【0009】

【作用】記録薄膜材料成分に1000°Cにおける標準生成自由エネルギーが-900kJ/mol O_2 よりも小さい酸化物を加えることにより、最適パワーより高いパワーで記録する場合でも繰り返しによる記録薄膜の破壊が生じにくくなる。即ち、良好な繰り返し特性が得られる記録パワーの許容範囲が拡大する。

【0010】

【実施例】以下図面に基づいて本発明を説明する。

【0011】本発明の記録媒体の代表的な構造例を図1に示す。記録、再生、及び消去を行うレーザ光は基板1の側から入射させる。

【0012】基板1としては、PMMA、ポリカーボネート等の樹脂或はガラス等、表面の平滑なものを用いる。光ディスクの場合、通常基板平面8はレーザ光を導くためにスパイラル又は同心円状のトラックで覆われている。

【0013】保護層2、4の材料は、物理的・化学的に

4

安定、すなわち記録材料の融点よりも、融点及び軟化温度が高く、かつ記録材料と相固溶しないことが望ましい。例えば、 Al_2O_3 , SiO_x , Ta_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , ZnS , ZrO_2 , AlNx , BN , SiNx , TiN , ZrN , PbF_2 , MgF_2 等の誘電体或はこれらの適当な組み合わせからなる。保護層は誘電体や透明である必要はない。例えば可視光線及び赤外線に対して光吸収性をもつZnTeで形成してもよい。又、保護層2、4を異なる材料で形成すると、熱的及び光学的なディスク設計の自由度が大きくなる利点がある。もちろん同一材料で形成してもよい。

【0014】記録薄膜3は、結晶状態と非晶質状態との間で可逆的に構造変化をおこす物質、例えばTe又はIn, Se等を主成分とする相変化材料からなる。よく知られた相変化材料の主成分としては、Te-Sb-Ge, Te-Ge, Te-Ge-Sn, Te-Ge-Sn-Au, Sb-Te, Sb-Se-Te, In-Te, In-Se, In-Se-Tl, In-Sb, In-Sb-Se, In-Se-Te等が挙げられる。

【0015】反射層5は、Au, Al, Ni, Fe, Cr等の金属元素、或はこれらの合金からなり、記録薄膜への光吸収効率を高める働きをする。しかし、例えば記録薄膜3の膜厚を厚くして光吸収効率を高める工夫をすることによって、反射層5を設けない構成とすることも可能である。或は、記録薄膜と保護層を交互に複数回積み重ねた構成とすることにより、記録薄膜1層あたりの膜厚が薄くても、全体として光吸収効率を高めることもできる。

【0016】保護基板7は、樹脂をスピンコートしたり、基板と同様の樹脂板、ガラス板、或は金属板等を接着剤6を用いて貼り合わせることによって形成する。さらには、2組の記録媒体を中間基板或は反射層を内側にして接着剤を用いて貼り合わせることにより、両面から記録、再生、消去可能な構造としてもよい。

【0017】記録薄膜、保護層は、通常、電子ビーム蒸着法、スパタリング法、イオンプレーティング法、CVD法、レーザスパタリング法等によって形成される。

【0018】Te或はInを主成分とする種々の書き換え可能な相変化型光ディスクにおいて、特定の領域に、同じ信号パターンを繰り返し記録すると、その領域の終端（一連の信号を書き終えた部分）から記録薄膜が破れる現象が見られる。以下、この現象を記録領域終端部における繰り返し劣化と呼ぶ。記録領域終端部における繰り返し劣化の現象は、レーザ照射時に、記録薄膜構成元素がディスク半径方向、或はディスク周方向にわずかに拡散移動し、繰り返しレーザ照射によって、記録薄膜構成元素の拡散移動量が積算していくことに起因すると考えている。記録領域終端部における繰り返し劣化は、特に、記録パワーが高い時に顕著である。この現象を解決する手段として、記録薄膜材料成分に酸化物を添加することを試みた。その結果、1000°Cにおける標準生

成自由エネルギーが -900 kJ/mol O_2 よりも小さい酸化物を添加した場合に、記録領域終端部における繰返し劣化が軽減した。特に、記録パワーが最適値よりも若干高いときに繰返し劣化の軽減が顕著であった。酸化物を記録薄膜中に導入する方法としては、1)記録薄膜の主成分と、記録薄膜中に添加したい酸化物の混合ターゲットを作成してスパタリング法等により記録薄膜を成膜する。2)記録薄膜の主成分と、添加する酸化物、それぞれ独立のターゲットを作成してスパタリング法、或は真空蒸着法等によって記録薄膜を成膜する、等の方法が考えられる。

【0019】Te或はInを主成分とし、記録・消去の繰返し可能な相変化型記録薄膜組成は無限の組合せがあり、その全てに対して酸化物の添加効果を実験的に確認することは不可能である。しかし、すでに公知になっている、Te或はInを主成分とし記録・消去の繰返し可能な代表的相変化型記録薄膜の主成分は、Te-Sb、Te-Ge、Te-Se、In-Te、In-Sb、In-Seと大きく分類することができる。上記分類で代表的な記録薄膜組成について種々の酸化物の添加効果を調べたところ、 1000°C における標準生成自由エネルギーが -900 kJ/mol O_2 よりも小さい酸化物を、適量記録材料成分として添加した場合にのみ、記録・消去の繰返し劣化の抑制効果が顕著であった。実験結果から、前記物性を有する酸化物の添加が、Te或はInを主成分とし、記録・消去の繰返し可能な相変化型記録薄膜の記録・消去の繰返し劣化、より具体的には記録領域終端部の繰返し劣化の抑制に効果があると判断できる。

【0020】前述のように、通常、消去の可能な相変化形光ディスク装置の場合には、記録薄膜の非晶質相を記録信号に対応させ、結晶相を消去状態に対応させる。又、光学的に識別しうる2つの異なる結晶状態をそれぞれ記録、消去に対応させる場合もある。いずれの場合でも、光学的に識別しうる2つの記録薄膜の状態のうち、少なくともいずれかの状態を得るには、レーザ光線の照射によって、記録薄膜を溶融させる、或は相変態の転移温度以上に昇温させる必要がある。溶融している状態、或は高温状態の記録薄膜では、記録薄膜の構成元素が拡散移動しやすい。すなわち、記録・消去の繰返し可能な相変化型光ディスクでは、その記録・消去メカニズム上、記録薄膜が繰返し劣化する可能性を内在していると言える。融点が高く、熱的に安定な酸化物を記録薄膜材料として添加した場合に繰返し劣化が抑制されるメカニズムはよくわからないが、添加物が他の記録薄膜構成元素と固溶せず、レーザ照射時の記録薄膜主成分の結晶化現象になんらかの影響を与えていることが考えられる。

【0021】さらに検討を重ねた結果、記録薄膜に接して不活性層を設けた構造において、この不活性層の主成

分を 1000°C における標準生成自由エネルギーが -900 kJ/mol O_2 よりも小さい酸化物とすると、記録薄膜材料成分として酸化物を添加した場合と同様に、繰返し劣化が抑制されることが確認された。このことは、レーザ照射部において不活性層の存在により記録薄膜の結晶化現象になんらかの変化が生じていることをうかがわせる。

【0022】以下に 具体的な例をもって本発明を詳述する。

10 実施例1

代表的な記録薄膜組成として、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ を選び、種々の酸化物を添加した場合の、記録・消去の繰返し特性、特に繰返しに対する記録パワーの許容範囲を比較した。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ は、良好な記録・消去特性、及び繰返し特性が得られる材料として知られている(特開昭62-209742号広報)。

【0023】図1にディスク構造を示す。基板の材質は5.25インチ径のガラスとした。記録薄膜の膜厚は 60 nm で、窒化ケイ素(Si_3N_4)からなる保護層が、その両側をサンドイッチしている。保護層の膜厚は、光学的に最適な特性が得られるように決定した。具体的には基板側の膜厚が 150 nm 、記録薄膜上には 200 nm 設けた。反射層材料には金(Au)を用い、膜厚は 20 nm とした。各層の形成はスパタリング法により行った。記録薄膜の成膜は、主成分 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ターゲットと添加材となる酸化物ターゲットを用意し、共スパタリング法によって、記録薄膜構成材料に占める酸化物の割合が 5 wt\% となるようにした。

【0024】上記構成のディスクを用いて記録・消去の繰返し試験を行った。ここで、レーザビーム(波長: 830 nm)とディスクの相対速度は 10 m/sec とし、記録・消去の周波数 5 MHz で信号を1万回重ね書き(オーバーライト記録)した。(以下の実施例において記録・消去特性を調べる場合の記録条件は、本条件を踏襲している。)この時、 C/N が 50 dB 以上、消去率が 25 dB 以上、かつ記録領域終端部における劣化長さ(記録マークの再生信号の振幅が小さくなっている領域の長さ)が 0.01 mm 以下となる記録・消去パワー範囲を調べた。 C/N が 50 dB 以上、消去率が 25 dB 以上という値はデジタル記録として十分に実用的な値である。このような記録・消去条件を満たすパワー範囲を以下、最適パワー範囲と呼ぶことにする。記録パワーの最適パワー範囲を(表1)に示す。(表1)には、添加した酸化物の融点、及び 1000°C における標準生成自由エネルギーを併記した。各物性値は、化学便覧改訂3版基礎編、及び鉄鋼便覧第3版(日本鉄鋼協会編)から引用した。

【0025】

【表1】

7 添加物	融点(°C)	標準生成自由エネルギー (kJ/mol O ₂)	8 最適記録パワー範囲 (mW)
無し	—	—	15.1~17.2
Gd ₂ O ₃	2330	-970	15.6~20.0
Ho ₂ O ₃	2395	-1010	15.4~19.9
La ₂ O ₃	2307	-960	15.5~18.4
Nd ₂ O ₃	1900	-960	15.5~19.5
Sc ₂ O ₃	2485	-1020	15.4~19.0
Sm ₂ O ₃	2300	-980	15.5~18.9
SrO	2430	-930	15.6~19.5
Tb ₂ O ₃	2292	-1000	15.5~19.6
ThO ₂	3220	-990	15.3~19.2
Y ₂ O ₃	2410	-1030	15.4~18.6
Gd ₂ O ₃ + Ho ₂ O ₃			
			15.5~19.6
CoO	1795	-290	15.3~16.3
GeO ₂	1116	-330	無し
SnO ₂	1630	-320	無し
Ta ₂ O ₅	1872	-600	15.5~17.2
TiO	1750	-840	15.3~16.8
V ₂ O ₃	1970	-610	15.5~17.0
WO ₂	1500	-360	15.5~16.4
ZnO	1975	-420	無し

【0026】(表1)より、1000°Cにおける標準生成自由エネルギーが-900kJ/mol O₂よりも小さい酸化物を添加した場合に、良好な繰り返し記録・消去が行える記録パワー範囲が拡大することがわかる。このような繰り返し特性の向上は、酸化物を添加することによって記録領域終端部における繰り返し劣化が抑制されることに起因していることが光学顕微鏡観察によって確認された。一方、1000°Cにおける標準生成自由エネルギーが-900kJ/mol O₂よりも大きい酸化物の例として

【0027】さらに、記録薄膜に添加する酸化物の適量を実験によりもとめた。図2に一例として、Ge₂Sb₂T

es-Gd₂O₃記録薄膜を有するディスクの、記録薄膜に占めるGd₂O₃の重量比と消去率の関係を示す。前もって、18mWの記録パワーで信号を記録し、しかる後に直流的にレーザ光を照射して消去(結晶化)を行った。Gd₂O₃量が少ない場合には、信号記録用と同一のレーザスポットを用いて結晶化(消去)が行える。すなわち、いわゆる単一ビームによる重ね書きが可能である。Gd₂O₃添加量を変えた場合の消去特性では、Gd₂O₃量が8wt%以下の場合には25dB以上の消去率が得られるが、それ以上の添加では消去率が低下することが図2よりわかる。これは、Gd₂O₃量が多くなると、記録薄膜の結晶化速度、或は結晶化感度が低下することによる。Ho₂O₃、La₂O₃、Nd₂O₃、Sc₂O₃、Sm₂O₃、SrO、Tb₂O₃、ThO₂、Y₂O₃に関してもGd₂O₃添加と同様の実験を行った結果、いずれの酸化物の場合でも、記録薄膜に占める重量比が10wt%以上では、消去率の低下が著しくなり、記録・消去可能な光ディスクの記録薄膜として好ましくないことがわかった。

【0028】又、上記特性を有する酸化物を複数種組み

合わせて適量記録薄膜に添加した場合にも、顕著な繰り返し特性の向上が見られた。(表1)に一例として、 Gd_2O_3 と Ho_2O_3 をそれぞれ記録薄膜材料の2.5wt%相当を添加した場合の繰り返し特性の向上を示した。複数種の酸化物を添加する場合においても、添加酸化物の総量が記録薄膜に対して10wt%を越えないようにしなければならないことが種々の実験より間接的に確認された。

【0029】実施例2

主成分の組成が $(Ge)_x (Sb)_y (Te)_z$, $x+y+z=1$ で、さらに1000°Cにおける標準生成自由エネルギーが-900kJ/mol O_2 よりも小さい酸化物(具体的には Gd_2O_3 , Ho_2O_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sc_2O_3 , Sm_2O_3 , SrO , Tb_2O_3 , ThO_2 , Y_2O_3 の10種類の酸化物を選んで実験)を添加した記録薄膜を有するディスクをスパタリング法を用いて種々作成し、結晶化特性、非晶質化特性、及び1万回の記録・消去の繰り返し特性を調べた。ディスク構造を図1に示す。記録薄膜の膜厚は60nmで、窒化ケイ素からなる保護層がその両側をサンドイッチしている。保護層の膜厚は、基板側が150nm、反射層側が200nmとした。反射層は膜厚20nmのAu薄膜で形成した。

【0030】実験の結果、結晶化・非晶質化感度がともに良好(単一ビームによる重ね書きを考慮して、結晶化に必要な加熱時間が100nsec以下)で、かつ記録・消去の繰り返し時に記録領域終端部劣化が生じにくいGe-Sb-Te主成分の組成範囲は、

$$(Ge)_x (Sb)_y (Te)_z, \\ 0.10 \leq x \leq 0.35 \quad 0.10 \leq y \\ 0.45 \leq z \leq 0.65 \quad x+y+z=1$$

で、添加する酸化物の適量は多くても10wt%であった。実施例1で示したのと同様に、これら酸化物の添加により、良好な繰り返し記録・消去が行えるパワー範囲が拡大することが確認された。添加物としては、1000°Cにおける標準生成自由エネルギーが-900kJ/mol O_2 よりも小さい酸化物を複数種組み合わせてもよい。

【0031】記録薄膜主成分のGe-Sb-Te組成範囲は、図3のA, B, C, D, Eで囲まれた範囲である。

【0032】比較のために、1000°Cにおける標準生成自由エネルギーが-900kJ/mol O_2 よりも大きい酸化物を添加した記録薄膜を有するディスクを作成して、繰り返し特性を調べた。実施例で用いた、 CoO , GeO_2 , SnO_2 , Ta_2O_5 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , ZnO の8種類の酸化物について実験を行った結果、いずれの酸

化物を用いた場合にも、繰り返し特性の向上は見られない、或は極わずかであった。

【0033】記録薄膜主成分のGe-Sb-Te組成範囲をさらに詳しく検討した結果、

$$(Ge)_x (Sb)_y (Te)_z, \\ 0.10 \leq x \leq 0.35 \quad 0.10 \leq y \\ 0.45 \leq z \leq 0.65 \quad x+y+z=1$$

の組成範囲の中でも、

$$(Ge_2 Sb_2 Te_5)_x (Ge Sb_2 Te_4)_{1-x}, \\ 0 \leq x \leq 1$$

で表わされる範囲の記録薄膜組は、とりわけ結晶化速度が速い(特開昭62-209742号公報)と同時に、繰り返しに記録・消去に伴う記録領域終端部の劣化が顕著であった。結晶化速度が速いことは重ね書き可能な相変化型光ディスクにとって非常に好ましいことである。それ故、記録薄膜に熱的に安定な酸化物を添加することによる繰り返し劣化の抑制効果は、

$$(Ge_2 Sb_2 Te_5)_x (Ge Sb_2 Te_4)_{1-x}, \\ 0 \leq x \leq 1$$

組成において顕著、かつ重要である。

【0034】実施例3

実施例1, 2では、記録薄膜をGe-Sb-Teに熱的に安定な酸化物を加えた組成とすることによって、記録・消去の繰り返し時の記録領域終端部劣化が生じにくくなることを示した。他にもTe或はInを主成分とする記録薄膜、例えばTe-Ge, Te-Ge-Sn, Te-Ge-Sn-Au, Sb-Te, Sb-Se-Te, In-Te, In-Se, In-Se-Tl, In-Sb, In-Sb-Se, In-Se-Teに熱的に安定な酸化物(具体的には、1000°Cにおける標準生成自由エネルギーが-900kJ/mol O_2 よりも小さい酸化物)を加えることにより、いずれも記録・消去繰り返し時の記録領域終端部劣化が生じにくくなった。一例として、

(表2)に主成分が $(InSb)_2Te$ で種々の酸化物を添加した記録薄膜を有する光ディスクの繰り返し特性を示す。ディスクの構造は、ガラス基板、記録薄膜の膜厚は40nmで、窒化ケイ素からなる保護層がその両側をサンドイッチしている。保護層の膜厚を、基板側を150nm、反射層側が200nmとした。実施例1に示した記録条件で、重ね書きで信号を1000回記録した場合に、記録領域終端部の劣化が0.03mm以下となるパワー領域(最適記録パワー範囲)を(表2)に示してある。

【0035】

[表2]

11 添加物	12 融点(°C)	標準生成自由エネルギー (kJ/mol O ₂)	最適記録パワー範囲 (mW)
無し	—	—	19.2~22.5
Gd ₂ O ₃	2330	-970	19.7~25.4
Ho ₂ O ₃	2395	-1010	19.4~25.0
La ₂ O ₃	2307	-960	19.6~23.3
Nd ₂ O ₃	1900	-960	19.4~24.5
Sc ₂ O ₃	2485	-1020	19.2~24.9
Sm ₂ O ₃	2300	-980	19.5~24.7
SrO	2430	-930	19.9~25.2
Tb ₂ O ₃	2292	-1000	19.7~24.8
ThO ₂	3220	-990	19.2~24.4
Y ₂ O ₃	2410	-1030	20.1~23.1
CoO	1795	-290	無し
GeO ₂	1116	-330	無し
SnO ₂	1630	-320	無し
Ta ₂ O ₅	1872	-600	19.4~21.0
TiO	1750	-840	19.6~22.7
V ₂ O ₅	1970	-610	19.4~21.9
WO ₂	1500	-360	無し
ZnO	1975	-420	無し

【0036】(表2)より、1000°Cにおける標準生成自由エネルギーが-900kJ/mol O₂よりも小さい酸化物を添加した場合に、良好な繰返し記録・消去が行える記録パワー範囲が拡大することがわかる。一方、1000°Cにおける標準生成自由エネルギーが-900kJ/mol O₂よりも大きい酸化物の例として取りあげたCoO、GeO₂、SnO₂、Ta₂O₅、TiO、V₂O₅、WO₂、ZnOを添加した記録薄膜を有するディスクは、いずれも良好な繰返し特性が得られていないことがわかる。これらの結果から、繰返し特性の向上を目的として記録薄膜に添加するのに好ましい材料は、熱的に安定、すなわち目安として、1000°Cにおける標準生成自由エネルギーが-900kJ/mol O₂よりも小さい酸化物であると、結論できる。

【0037】又、結晶化速度が比較的遅く、1ビームによる重ね書きができない、或は困難な材料からなる記録薄膜に対しても、記録薄膜への熱的に安定な酸化物の添加効果が認められた。例えば、Te-Ge-Sn-Au記録薄膜を有する光ディスクは、記録薄膜の結晶化速度が比較的遅く、1ビームによる重ね書きは困難であるが、記録・再生用と、消去用の2つのレーザ光を用い、消去用のレーザスポットを記録用のレーザスポットよりも相対的

に長くすることで、記録・消去の繰返しを行うことができる(特願昭60-112420号公報)。Te-Ge-Sn-Au記録薄膜の場合でも、1種類、或は複数種の1000°Cにおける標準生成自由エネルギーが-900kJ/mol O₂よりも小さい酸化物を記録薄膜に添加することによって、記録領域終端部の繰返し劣化が抑制されることが確かめられた。

【0038】実施例4

実施例1では、Ge₂Sb₂Te₅記録薄膜に熱的に安定な酸化物、すなわち1種類、或は複数種の1000°Cにおける標準生成自由エネルギーが-900kJ/mol O₂よりも小さい酸化物を添加することによって、記録・消去の繰返し特性が向上することを示した。次に、記録薄膜中に酸化物を加えず、代わりに記録薄膜に接して記録薄膜の両側、或は片側に熱的に安定な酸化物を設けることによって、繰返しにおける記録領域終端部劣化が抑制されるかを調べた。

【0039】(表3)にGe₂Sb₂Te₅記録薄膜の両側に酸化物で形成した不活性層を設けた光ディスクの繰返し特性を示す。この時のディスクの構造を図4に示す。基板の材質は5.25インチ径のガラスとした。記録薄膜の膜厚は60nmで、膜厚5nmの不活性層がその両側をサン

13

ドイッチしている。さらにその両側を窒化ケイ素 (Si_3N_4) からなる保護層がサンドイッチしている。保護層の膜厚は、基板側を150nm、反射層側を200nmとした。反射層材料には金 (Au) を用い、膜厚は20nmとした。各層の形成はスパタリング法により行った。実施例1に示した記録条件で、重ね書きで信号を1万回記録した場合に、記録領域終端部の劣化が0.01mm以下となる*

不活性層 融点(°C) 標準生成自由エネルギー 最適記録パワー範囲

(kJ/mol O_2)

(mW)

無し	-	-	15.1~17.2
Cd_2O_3	2330	-970	15.2~19.6
Ho_2O_3	2395	-1010	14.8~19.3
La_2O_3	2307	-960	14.9~18.6
Nd_2O_3	1900	-960	15.2~19.6
Sc_2O_3	2485	-1020	15.1~19.1
Sm_2O_3	2300	-980	14.7~18.9
SrO	2430	-930	15.2~19.2
Tb_2O_3	2292	-1000	15.2~19.0
TbO_2	3220	-990	14.9~18.9
Y_2O_3	2410	-1030	15.0~19.2
CoO	1795	-290	15.2~17.0
GeO_2	1116	-330	15.2~17.1
SnO_2	1630	-320	15.0~16.0
Ta_2O_5	1872	-600	15.3~16.7
TiO	1750	-840	14.9~17.2
V_2O_3	1970	-610	15.2~17.0
WO_2	1500	-360	15.1~17.1
ZnO	1975	-420	15.3~18.4

【0041】(表3)より、記録薄膜に接して設けた不活性層が、1000°Cにおける標準生成自由エネルギーが-900kJ/mol O_2 よりも小さい酸化物からなる場合に、良好な繰り返し記録・消去が行える記録パワー範囲が拡大することがわかる。不活性層は、複数の酸化物から構成されていても差し支えない。しかし不活性層を20nmより厚くすると繰り返しによって記録薄膜が破れやすくなった。すなわち酸化物不活性層の膜厚は20nm以下が適当である。又、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 記録薄膜の片側に熱的に安定な不活性層を設けた場合でも、繰り返し特性の向上が見られた。

【0042】さらに記録薄膜の組成範囲を広げて、結晶化・非晶質化感度がともに良好で、かつ記録薄膜に接して不活性層を設けることによって繰り返し特性が向上するような構成を調べた。実験の結果、結晶化・非晶質化

感度がともに良好(単一ビームによる重ね書きを考慮して、結晶化に必要な加熱時間が100nsec以下)で、かつ記録・消去の繰り返し時に記録領域終端部劣化が生じにくい構成は、Ge-Sb-Te主成分の組成範囲が、

(Ge)_x(Sb)_y(Te)_z

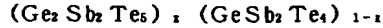
$0.10 \leq x \leq 0.35$ $0.10 \leq y$

$0.45 \leq z \leq 0.65$ $x+y+z=1$

で、かつ不活性層が1000°Cにおける標準生成自由エネルギーが-900kJ/mol O_2 よりも小さい酸化物よりなる場合であることがわかった。又、不活性層の膜厚を20nm以下にすることで、繰り返し記録による記録薄膜にダメージを極めて小さくすることもあわせて確認された。

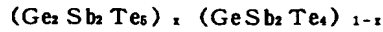
【0043】記録薄膜主成分のGe-Sb-Te組成範囲をさらに詳しく検討した結果、

15



$$0 \leq x \leq 1$$

で表わされる範囲の記録薄膜組は、とりわけ結晶化速度が速いと同時に、繰り返した時に記録・消去に伴う記録領域終端部の劣化が顕著であった。結晶化速度が速いことは重ね書き可能な相変化型光ディスクにとって非常に好ましいことである。それ故、記録薄膜に接して不活性層（熱的に安定な酸化物薄膜）を設けることによる繰り返し劣化の抑制効果は、



$$0 \leq x \leq 1$$

組成において顕著、かつ重要である。

【0044】実施例5

実施例4では、Ge-Sb-Te記録薄膜の両側、或は片側に熱的に安定な酸化物、すなわち1000°Cにおける標準生成自由エネルギーが-900kJ/mol O₂よりも小さい酸化物、からなる不活性層を設けることによって、記録・消去の繰り返し特性が向上することを示した。他にも、Te或はInを主成分とする記録薄膜、例えばTe-Ge、Te-Ge-Sn、Te-Ge-Sn-Au、Sb-Te、Sb-Se-Te、In-Te、In-Se、In-Se-Tl、In-Sb、In-Sb-Se、In-Se-Te記録薄膜の両側、或は片側に熱的に安定な酸化物（具体的には1000°Cにおける標準生成自由エネルギーが-900kJ/mol O₂よりも小さい酸化物）からなる不活性層を設けることによって、いずれも記録・消去繰り返し時の記録領域終端部劣化が生じにくくなる傾向があることを実験で確かめた。不活性層は複数種の酸化物から構成されていても差し支えないことも実験より確認された。

【0045】本実施例、及び実施例3を組み合わせる、すなわち記録薄膜材料成分に熱的に安定な酸化物を添加し、かつ記録薄膜の両側、或は片側に熱的に安定な酸化物からなる不活性層を設けることによって、記録・消

16

去の繰り返し時の記録領域終端部劣化が抑制される。

【0046】実施例6

実施例4で、Ge₂Sb₂Te₅記録薄膜の両側、或は片側に熱的に安定な酸化物からなる不活性層を設けることによって、記録・消去の繰り返し時の記録領域終端部劣化が抑制されることを示した。そこで次に、酸化物不活性層を設けることなしに、記録薄膜に接する保護層の材料成分に熱的に安定な酸化物混ぜ込むことによって、繰り返しにおける記録領域終端部劣化が抑制されるかを、保護層母材及び添加する酸化材の種類を種々変えて調べた。

【0047】一例として、(表4)にGe₂Sb₂Te₅記録薄膜の両側に、母材が窒化ケイ素で、種々の酸化物を混ぜ込んで形成した保護層を設けた光ディスクの繰り返し特性を示す。この時のディスクの構造を図1に示す。基板の材質は5.25インチ径のガラスとした。記録薄膜の膜厚は60nmで、その両側を、窒化ケイ素を母材としてさらに酸化物が添加された保護層がサンドイッチしている。保護層の膜厚は、基板側の膜厚が150nm、記録薄膜上が200nmである。反射層材料には金(Au)を用い、膜厚は20nmとした。各層の形成はスパタリング法により行った。特に保護層の成膜は、窒化ケイ素(母材)ターゲットと、添加材となる酸化物のターゲットを用意し、共スパタリング法によって、母材中に占める酸化物の割合が80wt%となるようにした。実施例1に示した記録条件で、重ね書きで信号を1万回記録した場合に、記録領域終端部の劣化が0.01mm以下となるパワー領域(最適記録パワー範囲)を(表4)に示してある。

(表4)には、保護層への添加材料に選んだ酸化物の融点、及び1000°Cにおける標準生成自由エネルギーを併記した。

【0048】

【表4】

17 添加材	融点(°C)	標準生成自由エネルギー (kJ/mol O ₂)	18 最速記録パワー範囲 (mW)
無し	—	—	15.1~17.2
Gd ₂ O ₃	2330	-970	14.9~19.1
HfO ₂	2395	-1010	15.2~18.8
La ₂ O ₃	2307	-960	14.8~18.3
Nd ₂ O ₃	1900	-960	15.0~18.7
Sc ₂ O ₃	2485	-1020	15.2~18.9
Sb ₂ O ₃	2300	-980	15.1~18.4
SnO	2430	-930	15.1~18.5
Tb ₂ O ₃	2292	-1000	14.9~18.7
ThO ₂	3220	-990	15.0~18.8
Y ₂ O ₃	2410	-1030	15.2~18.1
CoO	1795	-290	15.0~17.1
GeO ₂	1116	-330	14.9~17.3
SnO ₂	1630	-320	15.2~16.4
Ta ₂ O ₅	1872	-600	15.1~17.0
TiO	1750	-840	14.8~17.0
V ₂ O ₃	1970	-610	15.1~17.3
WO ₂	1500	-360	15.3~17.1
ZnO	1975	-420	15.0~16.8

【0049】(表4)より、1000°Cにおける標準生成自由エネルギーが-900kJ/mol O₂よりも小さい酸化物を、記録薄膜に接して設けた保護層中に添加した場合に、良好な繰り返し記録・消去が行える記録パワー範囲が拡大することがわかる。保護層への添加物は、複数の酸化物から構成されていても差し支えない。又、Ge₂Sb₂Te₅記録薄膜の片側にのみ、熱的に安定な酸化物を混入した保護層を設けた場合でも、繰り返し特性の向上が見られた。

【0050】さらに記録薄膜の組成範囲を広げて、結晶化・非晶質化感度がともに良好で、かつ記録薄膜に接して熱的に安定な酸化物を混ぜ込んだ保護層を設けることによって繰り返し特性が向上するような構成を調べた。実験の結果、結晶化・非晶質化感度がともに良好(単一ビームによる重ね書きを考慮して、結晶化に必要な加熱時間が100nsec以下)で、かつ記録・消去の繰り返し時に記録領域終端部劣化が生じにくい構成は、Ge-Sb-Te主成分の組成範囲が、

$$\begin{aligned} &(\text{Ge})_x(\text{Sb})_y(\text{Te})_z \\ &0.10 \leq x \leq 0.35 \quad 0.10 \leq y \\ &0.45 \leq z \leq 0.65 \quad x+y+z=1 \end{aligned}$$

で、かつ保護層の添加材が、1000°Cにおける標準生

成自由エネルギーが-900kJ/mol O₂よりも小さい酸化物、の場合であることがわかった。

【0051】記録薄膜主成分のGe-Sb-Te組成範囲をさらに詳しく検討した結果、

$$(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_x(\text{GeSb}_2\text{Te}_4)_{1-x} \quad 0 \leq x \leq 1$$

で表わされる範囲の記録薄膜組は、とりわけ結晶化速度が速いと同時に、繰り返しに記録・消去に伴う記録領域終端部の劣化が顕著であった。結晶化速度が速いことは重ね書き可能な相変型光ディスクにとって非常に好ましいことである。それ故、保護層に熱的に安定な酸化物を添加することによる繰り返し劣化の抑制効果は、

$$(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_x(\text{GeSb}_2\text{Te}_4)_{1-x} \quad 0 \leq x \leq 1$$

組成において顕著、かつ重要である。

【0052】さらに、保護層に添加する酸化物の適量を実験により明らかにした。添加する酸化物としてGd₂O₃、HfO₂、La₂O₃、Nd₂O₃、Sc₂O₃、Sb₂O₃、SnO、Tb₂O₃、ThO₂、Y₂O₃を選んで実験を行なったが、いずれの場合も、保護層中に占める酸化物の割合が少なくとも50wt%以上でないと、十分な繰り返し劣化の抑制効果が得られないことがわかった。このことよ

19

り、熱的に安定な酸化物、具体的には、 1000°C における標準生成自由エネルギーが -900 kJ/mol O_2 よりも小さい酸化物、を少なくとも50wt%の割合で保護層中に含ませた場合に、繰り返し劣化が抑制されると判断できる。

【0053】又、保護層の母材は窒化ケイ素に限定する必要はない。例えば、 Al_2O_3 、 SiO_x 、 Ta_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 、 ZnS 、 ZrO_2 、 AlN_x 、 BN 、 TiN 、 ZrN 、 PbF_2 、 MgF_2 等の誘電体或はこれらの適当な組み合わせからなる保護層に対しても、熱的に安定な酸化物を添加することによって記録・消去の繰り返し特性を向上させることができる。

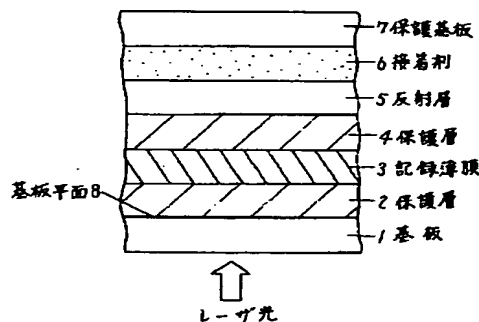
【0054】又、熱的に安定な酸化物を保護層全体に均一に分散させる必要はない。重要なのは、記録薄膜との界面付近に熱的に安定な酸化物が存在することである。

【0055】実施例7

実施例6では、 Ge-Sb-Te 記録薄膜の両側、或は片側に熱的に安定な酸化物、すなわち 1000°C における標準生成自由エネルギーが -900 kJ/mol O_2 よりも小さい酸化物、を含む保護層を設けることによって、記録・消去の繰り返し特性が向上することを示した。他にも、 Te 或は In を主成分とする記録薄膜、例えば Te-Ge 、 Te-Ge-Sn 、 Te-Ge-Sn-Au 、 Sb-Te 、 Sb-Se-Te 、 In-Te 、 In-Se 、 In-Se-Tl 、 In-Sb 、 In-Sb-Se 、 In-Se-Te 記録薄膜の両側、或は片側に熱的に安定な酸化物（具体的には 1000°C における標準生成自由エネルギーが -900 kJ/mol O_2 よりも小さい酸化物）を含む保護層を設けることによって、いずれも記録・消去繰り返し時の記録領域終端部劣化が生じにくくなる傾向があることを実験で確かめた。保護層へ添加する熱的に安定な酸化物が複数種であっても差し支えないことも、実験によって確認された。

【0056】ここでも、実施例6同様に、熱的に安定な酸化物、具体的には 1000°C における標準生成自由エネルギーが -900 kJ/mol O_2 よりも小さい酸化物、を

【図1】



20

少なくとも50wt%の割合で保護層中に含ませた場合に、繰り返し劣化が抑制されることがわかった。

【0057】本実施例、及び実施例3を組み合わせる、すなわち記録薄膜材料成分に熱的に安定な酸化物を添加し、かつ記録薄膜の両側、或は片側に熱的に安定な酸化物を含む保護層を設けることによって、記録・消去の繰り返し時の記録領域終端部劣化が抑制されることが確認された。

【0058】

【発明の効果】 1000°C における標準生成自由エネルギーが -900 kJ/mol O_2 よりも小さい酸化物を記録薄膜中に加える、或は記録薄膜界面に設けることにより、良好な繰り返し特性が得られる記録パワーの許容範囲が拡大する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例の記録媒体の構造を示す断面図である。

【図2】 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5-\text{Gd}_2\text{O}_3$ 記録薄膜を有するディスクの、記録薄膜に占める Gd_2O_3 の重量比と消去率の関係を示す図である。

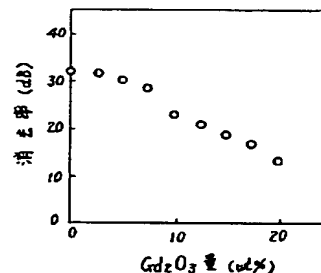
【図3】 Ge-Sb-Te を主成分とする記録薄膜の主成分組成範囲を示す図である。

【図4】本発明の実施例の記録媒体の構造を示す断面図である。

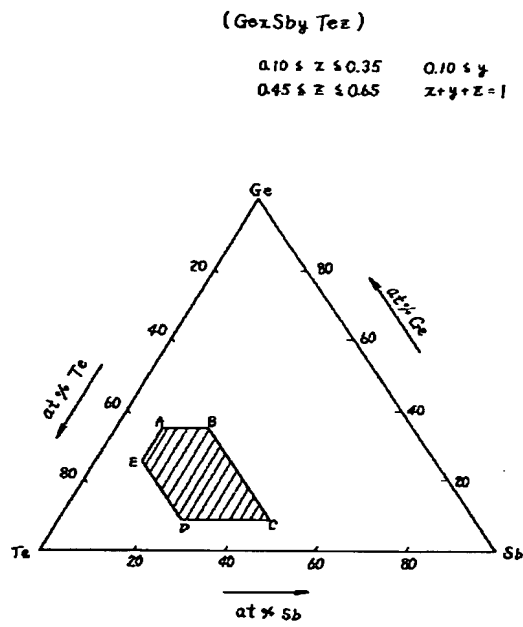
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 保護層
- 3 記録薄膜
- 4 保護層
- 5 反射層
- 6 接着層
- 7 保護基板
- 8 基板平面
- 9 不活性層

【図2】



【図3】



【図4】

